

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ELECTROLESS TIN COATING BATH AND FILM CARRIER OF TAB FORMED WITH TIN COATING FILM BY USING THIS COATING BATH

Patent number: JP10036973
Publication date: 1998-02-10
Inventor: NISHIKAWA TETSUJI; TANAKA KAORU
Applicant: ISHIHARA CHEM CO LTD
Classification:
- international: C23C18/31; C23C18/52
- european:
Application number: JP19970094868 19970328
Priority number(s):

Abstract of JP10036973

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroless tin coating bath which is high in the deposition rate of metal and good in workability and is simultaneously good in the bondability of the resulted coating film.

SOLUTION: A trace amt. of a soluble salt of the metal having standard oxidation reduction potential within a range of -0.8 to +0.8 volts is compounded in a range where the tin alloy coating film is substantially not formed with the coating bath consisting of (A) a soluble salt of tin (I), (B) an acid, such as org. sulfonic acid and (C) a complexing agent. Since the specific metal soluble salt is compounded by limiting the amt. thereof to the prescribed trace amt. range, the rapidly increased film effect of the tin coating film and the good bondability are made effectively compatible. The execution of the electroless tin coating at a low temp. is, therefore, possible and the productivity is improved in addition, the effective dealing with a TAB method, etc., is possible.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

1420
Cell

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36973

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/31 18/52			C 2 3 C 18/31 18/52	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-94868	(71) 出願人	000197975 石原薬品株式会社 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番26号
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 3 月28日	(72) 発明者	西川 哲治 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番26号 石 原薬品株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-151577	(72) 発明者	田中 薫 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番26号 石 原薬品株式会社内
(32) 優先日	平 8 (1996) 5 月22日	(74) 代理人	弁理士 豊永 博隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 無電解スズメッキ浴、及び当該メッキ浴を用いてスズメッキ皮膜を形成したTABのフィルムキャリア

(57) 【要約】

【課題】 金属の析出速度が速くて作業性が良いと同時に、得られたメッキ皮膜のボンディング性が良好である無電解スズメッキ浴を開発する。

【解決手段】 (A)第一スズの可溶性塩、(B)有機スルホン酸などの酸、(C)錯化剤よりなるメッキ浴に、標準酸化還元電位が-0.8~+0.8ボルトの範囲内にある金属の可溶性塩を実質的にスズ合金メッキ皮膜を形成しない範囲内で微量配合した無電解スズメッキ浴である。上記特定の金属可溶性塩を所定の微量範囲内に限定して配合するため、迅速なスズメッキ皮膜の増膜効果と良好なボンディング性を有効に両立できる。このため、低温度で無電解スズメッキを施すことができ、生産性が向上するうえ、TAB方式などにも有効に対応できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)第一スズの可溶性塩、

(B)アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香族スルホン酸、脂肪族カルボン酸などの有機酸、或は、塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、

(C)錯化剤よりなる無電解スズメッキ浴において、標準酸化還元電位が $-0.8 \sim +0.8$ ボルトの範囲内にある金属の可溶性塩を実質的にスズ合金メッキ皮膜を形成しない範囲内で微量配合することを特徴とする無電解スズメッキ浴。

【請求項2】 請求項1に記載の無電解メッキ浴に加えて、さらに界面活性剤を含有することを特徴とする無電解スズメッキ浴。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の無電解メッキ浴に加えて、さらに還元剤を含有することを特徴とする無電解スズメッキ浴。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の無電解スズメッキ浴にTAB用フィルムキャリアを浸漬して、フィルムキャリアのリードに無電解スズメッキ皮膜を形成したTABのフィルムキャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅或は銅合金などの上にスズメッキ皮膜を施すための無電解スズメッキ浴、並びにこのメッキ浴を用いてスズメッキ皮膜を施したTABのフィルムキャリアに関し、メッキ皮膜の析出速度が速いうえ、当該皮膜のボンディング性が良好であるため、TAB方式などの高密度実装品にも充分に対応できるものを提供する。

【0002】

【発明の背景】 一般に、銅及び銅合金上のスズ或はスズ-鉛合金メッキは、半田付け性及びボンディング性が良いなどの理由から、電子部品や半導体装置用パッケージ(特に、TAB方式)などに広く使用されている。しかしながら、上記スズ-鉛合金メッキは半田付け性の点では優れている反面、ボンディング性ではスズメッキに一步譲るうえ、最近、鉛の健康・環境への影響が懸念され、鉛を含むスズ-鉛合金メッキを規制しようとする動きもあることから、スズメッキの価値が改めて高まっている。

【0003】

【従来の技術】 無電解方式のスズメッキ浴の従来技術としては、特開昭63-230883号公報に、スズ塩、有機スルホン酸、及びチオ尿素を基本組成とし、これに各種の界面活性剤や光沢剤などを添加したメッキ浴が開示されている。上記公報では、当該スズメッキ浴を使用すると、有機スルホン酸の使用で銅又は銅合金の母材へのアタックが穏やかであるとともに、界面活性剤や光沢剤などの添加でピンホールがなく、均一で平滑な、且つ

密着性に優れたスズメッキ皮膜が得られることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 最近、電子部品の小型化、複雑化、多ピン化が急速に進み、無電解スズメッキに要求される性能は益々高くなっている。例えば、TAB方式などの電子部品、或はSMT対応のファインピッチプリント配線基板などでは(特に前者では)、作業性の向上及びコストダウンが年々厳しく求められるため、より低温下で短時間に無電解メッキを行うとともに、得られる皮膜もボンディング性が良好で、緻密性や密着性などが良いことが要求される。

【0005】 しかしながら、前記従来技術の無電解メッキ浴では、第一にスズの析出速度が遅く、作業性の見地から浴温を 80°C の高温に設定する必要があるため、スズの酸化を進行させ、浴寿命も短く、経済的に不利であった。また、得られたメッキ皮膜は充分な接合強度がなく、フィレットの形成も均一でないなど、ボンディング性の面でも実用性に耐えるレベルではない。このため、上記TAB方式などの高密度実装品には充分に対応できず、これらを利用した製品の信頼性や生産の歩留りにも悪影響を与えるうえ、前処理における制約も多い。

【0006】 本発明は、金属の析出速度が速くて作業性が良好であり、且つ、得られたメッキ皮膜のボンディング性にも優れ、主に、TAB方式などにも充分に対応できる無電解スズメッキ浴を開発することを技術的課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々の金属イオンを少量添加した無電解スズメッキ浴がどのような電析挙動を示すかを鋭意研究した結果、驚くべきことに標準酸化還元電位がある特定の範囲内にある金属、例えば、ビスマス、インジウム、亜鉛、銀、鉛、銅などの金属イオンを実質上スズとの合金メッキ皮膜を形成しない範囲内で浴中に存在させた場合には、スズの析出速度が増速されるという顕著な現象が認められる一方で、(前記スズ合金メッキ皮膜を形成しない範囲内ではあっても)ある微量範囲を越えて特定金属イオンが存在すると、得られるスズメッキ皮膜のボンディング性が低下傾向を示すことを同時に見出した。そこで、この上限を越えない所定の微量範囲内に特定金属イオンの配合率を抑制すると、迅速なスズメッキ皮膜の増膜能力と良好なボンディング性を有効に両立できることを突き止め、本発明を完成した。

【0008】 即ち、本発明1は、(A)第一スズの可溶性塩、(B)アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香族スルホン酸、脂肪族カルボン酸などの有機酸、或は、塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、(C)錯化剤よりなる無電解スズメッキ浴において、標準酸化還元電位が-

0.8～+0.8ボルトの範囲内にある金属の可溶性塩を実質的にスズ合金メッキ皮膜を形成しない範囲内で微量配合することを特徴とする無電解スズメッキ浴である。

【0009】本発明2は、上記本発明1の無電解メッキ浴に加えて、さらに界面活性剤を含有することを特徴とする無電解スズメッキ浴である。

【0010】本発明3は、上記本発明1又は2の無電解メッキ浴に加えて、さらに還元剤を含有することを特徴とする無電解スズメッキ浴である。

【0011】本発明4は、上記本発明1～3のいずれかの無電解スズメッキ浴にTAB用フィルムキャリアを浸漬して、フィルムキャリアのリードに無電解スズメッキ皮膜を形成したTABのフィルムキャリアである。

【0012】

【発明の実施の形態】上記本発明1は2価のスズ塩と、酸と、錯化剤を基本組成とするメッキ浴に、標準酸化還元電位の所定範囲内にある金属の可溶性塩を実質的にスズ合金メッキ皮膜を形成しない特定の割合で微量配合した点に特徴があり、本発明2はこの浴に界面活性剤を、本発明3は還元剤を各々追加混合したものである。但し、実質的にスズ合金メッキ皮膜を形成しない範囲とは、本発明の無電解スズメッキ浴を用いて形成したメッキ皮膜を蛍光X線膜厚計で分析しても、スズ以外の金属が検出されない範囲を意味する。

【0013】上記微量配合して浴中でイオン化する金属は、これらを電極に使用したときの半電池の起電力である標準酸化還元電位で表現した場合に、-0.8～+0.8ボルトの範囲内にある金属をいい、具体的には、Zn、Cr、Fe、Cd、Co、Ni、Pb、Sb、Bi、In、Cu、Hg、Agなどであり、好ましくは、Bi、In、Zn、Pb、Sb、Ag、Cuである。上記金属は可溶性塩の形態でメッキ浴に配合され、各種金属イオン(Bi³⁺、In³⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Sb³⁺、Ag⁺、Cu²⁺、Cu⁺など)を生成するが、この可溶性金属塩の具体例は下記の通りである。

【0014】(1)酸化物：Bi₂O₃、In₂O₃、ZnO、PbO、Ag₂O、Cu₂O、CuO

(2)ハロゲン化物：BiCl₃、InCl₃、PbCl₂、BiI₃、InI₃、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、PbI₂、BiBr₃、InBr₃、PbBr₂、AgCl、AgBr、CuCl、CuBr、CuI

(3)無機酸及び有機酸との塩、その他：硝酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸鉛、硫酸インジウム、硫酸亜鉛、メタンスルホン酸インジウム、エタンスルホン酸インジウム、メタンスルホン酸鉛、エタンスルホン酸鉛、2-プロパンスルホン酸鉛、フェノールスルホン酸鉛、メタンスルホン酸ビスマス、2-プロパノールスルホン酸ビスマス、p-フェノールスルホン酸ビスマス、メタンスルホン酸亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛、酒石酸アンチモン、硝酸銀、メタンスルホン酸銀、クエン酸銀、

p-フェノールスルホン酸第二銅、CuP、CuSCN、CuBr(S(CH₃))₂

【0015】上記微量配合金属の可溶性塩は単用又は併用でき、当該金属の可溶性塩に換算した添加量は、一般に5g/l以下(実際には0.0001～5g/l)、好ましくは3g/l以下(実際には0.0001～3g/l)、より好ましくは0.001～1g/lである。この金属可溶性塩の浴組成が5g/l以下であれば、前述したように、得られるメッキ皮膜の組成は実質的にスズ合金メッキ皮膜を形成しない範囲となり、逆に、5g/lを越えるとメッキ皮膜はスズ合金の組成となるため、ボンディング性が低下傾向を示すという問題が出て来る。尚、当該微量配合金属の可溶性塩は独立成分としてメッキ浴に添加することを基本とするが、メッキ浴の他の構成成分、即ち、酸、錯化剤、還元剤、或は後述する各種添加剤などが当該金属化合物より調製される場合には、これらで兼用することを排除するものではない。

【0016】上記の酸としては、メッキ浴での反応が比較的穏やかなアルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香族スルホン酸等の有機スルホン酸、或は、脂肪族カルボン酸などの有機酸が好ましいが、塩酸、ホウフッ化水素酸、硫酸、ケイフッ化水素酸、過塩素酸などの無機酸を選択することもできる。上記の酸は単用又は併用され、酸の添加量は一般に0.1～200g/lである。上記アルカンスルホン酸としては、化学式CH_{2n}SO₃H(例えばn=1～5、好ましくは1～3)で示されるものが使用でき、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸などの外、ヘキサンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸などが挙げられる。

【0017】上記アルカノールスルホン酸としては、化学式C_mH_{2m+1}-CH(OH)-C_pH_{2p+1}-SO₃H(例えばm=0～2、p=1～3)で示されるものが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシペンタン-1-スルホン酸などの外、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシデカン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシドデカン-1-スルホン酸などが挙げられる。

【0018】上記芳香族スルホン酸は、基本的にはベンゼンスルホン酸やナフタレンスルホン酸(例えば2-ナフタレンスルホン酸)であって、その水素原子の一部を水酸基、ハロゲン基、アルキル基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、スルホン酸基などで置換したものも使用できる。当該置換型のスルホン酸としては、例

例えば、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホフタル酸、ジフェニルアミン-4-スルホン酸などが挙げられる。

【0019】上記脂肪族カルボン酸としては、一般に、炭素数1～6のカルボン酸が使用できる。具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、スルホコハク酸などが挙げられる。

【0020】上記第一スズ塩としては、任意の可溶性の塩類を使用でき、好ましくは前記の酸との塩類であり、また前記の酸に金属又は金属酸化物を溶解して得られる錯塩(水溶性)も使用できる。当該金属塩としての換算添加量は、一般に0.1～200g/lである。

【0021】スズでメッキされる受容側の母材金属は、例えば、TAB方式上の回路パターンを形成する銅、銅合金を始め、鉄、ニッケル、鉄-42%ニッケル合金、亜鉛、アルミニウムなどをいう。

【0022】上記錯化剤は銅、銅合金などの当該母材金属に配位して錯イオンを形成するものであり、下記の(1)～(3)のキレート剤などを単用又は併用するのが好ましい。

(1)チオ尿素及びその誘導体

チオ尿素の誘導体としては、1,3-ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素(例えば、1,3-ジエチル-2-チオ尿素)、N,N'-ジイソプロピルチオ尿素、アリルチオ尿素、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、1,3-ジフェニルチオ尿素、二酸化チオ尿素、チオセミカルバジドなどが挙げられる。

(2)エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA·2Na)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントトラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、エチレンジアミンテトラメチレンリン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンリン酸など。

(3)ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、アミノトリメチレンリン酸、アミノトリメチレンリン酸五ナトリウム塩、ベンジルアミン、2-ナフチルアミン、イソブチルアミン、イソアミルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、シンナミルアミン、p-メトキシシンナミルアミンなど。上記錯化剤の添加量は、一般に5～300g/lである。

【0023】上記還元剤は、前記金属塩の還元用、及びその析出速度の調整用などに添加され、次亜リン酸化合物、アミンボラン類、水素化ホウ素化合物、ヒドラジン

誘導体などを単用又は併用するのが好ましい。当該次亜リン酸化合物としては、次亜リン酸、そのアンモニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム等の塩が挙げられる。当該アミンボラン類としては、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、イソプロピルアミンボラン、モルホリンボランなどが挙げられる。当該水素化ホウ素化合物としては水素化ホウ素ナトリウムなどが挙げられる。当該ヒドラジン誘導体としては、ヒドラジン水和物、フェニルヒドラジンなどが挙げられる。上記還元剤の添加量は一般に5～200g/lである。

【0024】上記界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤を単用又は併用することができ、中でもノニオン系、或は両性界面活性剤が好ましい。上記界面活性剤の添加量は一般に0.01～50g/l、好ましくは1～20g/lである。

【0025】上記ノニオン系界面活性剤としては、ノニルフェノールポリアルコキシレート、 α -ナフトールポリアルコキシレート、ジブチル- β -ナフトールポリアルコキシレート、スチレン化フェノールポリアルコキシレート等のエーテル型ノニオン系界面活性剤、或は、オクチルアミンポリアルコキシレート、ヘキシニルアミンポリアルコキシレート、リノレイルアミンポリアルコキシレート等のアミン型ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0026】上記両性界面活性剤としては、2-ウンデシル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、N-ステアリル-N,N'-ジメチル-N-カルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキシドなどが挙げられる。

【0027】上記カチオン系界面活性剤としては、塩の形で表してラウリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルアンモニウムベタイン、ラウリルピリジニウム塩、オレイルイミダゾリウム塩、ステアリルアミンアセテートなどが挙げられる。

【0028】上記アニオン系界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレン(E012)ノニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。

【0029】上記メッキ浴の条件としては、浴温は45～90℃であるが、析出速度を増す見地からは50～70℃が好ましい。尚、当該メッキ浴には上述の組成物以外に、例えば、下記の①～②に示すような周知の添加剤を必要に応じて混合できる。

①ヒドロキノン、カテコール、ピロガロールなどの酸化防止剤

②その他、pH調整剤、光沢剤、半光沢剤など

【0030】

【発明の効果】

(1)本発明では、標準酸化還元電位が所定範囲内にあるビスマス、インジウム、亜鉛、鉛、アンチモン、銀、銅などの特定金属の可溶性塩を微量の割合でメッキ浴に配合するため、この微量金属のイオンが浴中でいわば触媒的に作用して、スズの析出速度を増速させる。また、得られたスズメッキ皮膜の結晶粒子形状はボンディングに適したものになって接合強度を増すうえ、均一なフィレットを形成するため、メッキ皮膜のボンディング性を向上できる。尚、この無電解メッキでは、基本的に、上記金属イオンのメッキ浴への微量配合率がそのまま、析出するメッキ皮膜中の微量存在比になるわけではなく(上述のように特定金属イオンはあくまで触媒的に作用する)、メッキ皮膜の成分はあくまで実質的にスズのみである。

【0031】特に、後述の試験例によると(図1参照)、メッキ浴に上記金属の可溶性塩を含まない場合は、各比較例1a~10aに示すように、当然ながらスズの析出速度は遅く、また、接合強度やフィレット形成能も低い。一方、メッキ浴に上記金属の可溶性塩を特定の微量範囲を超えて(あくまで実質上スズ合金に至らない範囲で)過剰に配合すると、各比較例1b~10bに示すように、スズの析出速度は速まる傾向にあるが、接合強度やフィレット形成能は低下する。これに対して、本発明のスズメッキ浴(実施例1~18参照)では、特定金属の*

硫酸第一スズ(Sn^{2+} として)	30 g/l
p-フェノールスルホン酸	100 g/l
塩酸	20 g/l
チオ尿素	150 g/l
次亜リン酸ナトリウム	80 g/l
塩化亜鉛(Zn^{2+} として)	0.05 g/l
α -ナフトールポリエチキシレート(E015)	8 g/l

【0036】〈比較例1a〉上記実施例1のメッキ浴を基本組成としながら、塩化亜鉛を省略したものを比較例1aとして(従って各成分の添加条件は省略成分(或に増量成分)を除いて全く同じ；以下の各比較例も同様)、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0037】〈比較例1b〉上記実施例1のメッキ浴を※

p-フェノールスルホン酸第一スズ(Sn^{2+} として)	10 g/l
ホウフツ酸	50 g/l
p-フェノールスルホン酸	50 g/l
二酸化チオ尿素	100 g/l
次亜リン酸アンモニウム	60 g/l
硝酸銀(Ag^{+} として)	0.008 g/l
ステレン化フェノールポリエチキシレート(E018)	15 g/l

【0039】〈比較例2a〉上記実施例2のメッキ浴を基本組成とし、硝酸銀を省略したものを比較例2aとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0040】〈比較例2b〉上記実施例2のメッキ浴を★50

*可溶性塩を特定範囲で微量配合するため、スズの析出速度が増速する増膜効果と、メッキ皮膜の良好なボンディング性(接合強度やフィレット形成能などの総合能力)を両立できるのである。このため、本発明のスズ浴を用いて無電解メッキを施すと、メッキ処理を80℃より低い温度で実施でき、また、生産性も著しく向上するとともに、本発明4に示すように、本発明のスズメッキ浴はTAB方式などの高密度実装品にも充分に対応でき、引いては、TABを利用した製品(液晶など)の信頼性、並びに生産の歩留りを良好に向上できる。

【0032】(2)本発明2のように、メッキ浴に界面活性剤を追加混合すると、メッキ皮膜の結晶粒子外観、平滑性、密着性、緻密性などをさらに促進できる。

【0033】(3)本発明3のように、メッキ浴に還元剤を追加混合すると、前述したように、スズの析出速度をさらに増速し、増膜効果を一層促進できる。

【0034】

【実施例】以下、無電解スズメッキ浴の実施例を順次説明するとともに、各実施例の無電解浴でメッキした場合のスズの析出速度、得られたスズメッキ皮膜の析出強度並びにフィレット形成の良否などの試験例を併記する。尚、本発明は下記の実施例に拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの改変をなし得ることは勿論である。

【0035】〈実施例1〉下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した；亜鉛塩の微量配合例。

※基本組成とし、塩化亜鉛の配合割合を(あくまでスズとの合金に至らない範囲内で)6.0 g/lに増量したものを比較例1bとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0038】〈実施例2〉下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した；銀塩の微量配合例。

★基本組成とし、硝酸銀の配合割合を6.0 g/lに増量したものを比較例2bとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0041】〈実施例3〉下記の組成で無電解スズメッ

キ浴を建浴した；インジウム塩の微量配合例。

2-プロパンスルホン酸第一スズ(S ¹ として)	20g/l
2-プロパンスルホン酸	140g/l
ジフェニルチオ尿素	120g/l
次亜リン酸カリウム	80g/l
エタンスルホン酸インジウム(I ¹ として)	0.05g/l
ポリオキシエチレン(E012)ノニルフェニルエーテル	
—硫酸ナトリウム	5g/l

【0042】《比較例3a》上記実施例3のメッキ浴を基本組成とし、インジウム塩を省略したものを比較例3aとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。＊に増量したものを比較例3bとして、無電解スズメッキ

【0043】《比較例3b》上記実施例3のメッキ浴を基本組成とし、インジウム塩の配合割合を6.0g/l＊

2-プロパンスルホン酸第一スズ(S ¹ として)	30g/l
p-フェノールスルホン酸	120g/l
2-ナフタレンスルホン酸	20g/l
ジメチルチオ尿素	130g/l
次亜リン酸カルシウム	50g/l
酒石酸アンチモン(S ^b として)	0.005g/l
リノレイルアミンポリエトキシレート(E012)	
—ポリプロポキシレート(P03)	7g/l

【0045】《比較例4a》上記実施例4のメッキ浴を基本組成とし、アンチモン塩を省略したものを比較例4aとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。＊に増量したものを比較例4bとして、無電解スズメッキ

【0046】《比較例4b》上記実施例4のメッキ浴を基本組成とし、アンチモン塩の配合割合を6.0g/l＊

エタンスルホン酸第一スズ(S ¹ として)	30g/l
エタンスルホン酸	150g/l
ジメチルチオ尿素	100g/l
次亜リン酸	30g/l
酢酸鉛(P ^b として)	0.6g/l
N-ステアリル-N,N-ジメチル	
—N-カルボキシメチルベタイン	8g/l

【0048】《比較例5a》上記実施例5のメッキ浴を基本組成とし、酢酸鉛を省略したものを比較例5aとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。★したものを比較例5bとして、無電解スズメッキ

【0049】《比較例5b》上記実施例5のメッキ浴を基本組成とし、酢酸鉛の配合割合を6.0g/lに増量★

メタンスルホン酸第一スズ(S ¹ として)	20g/l
メタンスルホン酸	100g/l
アセチルチオ尿素	150g/l
次亜リン酸	20g/l
酸化ビスマス(B ⁱ として)	0.001g/l
ラウリルジメチルアミンオキシド	4g/l

【0051】《比較例6a》上記実施例6のメッキ浴を基本組成とし、酸化ビスマスを省略したものを比較例6aとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。☆に増量したものを比較例6bとして、無電解スズメッキ

【0052】《比較例6b》上記実施例6のメッキ浴を基本組成とし、酸化ビスマスの配合割合を6.0g/l☆

トルエンスルホン酸第一スズ(S ¹ として)	30g/l
-----------------------------------	-------

【0053】《実施例7》下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した；第二銅塩の微量配合例。

11	12
プロピオン酸	180 g/l
チオセミカルバジド	90 g/l
次亜リン酸カルシウム	50 g/l
p-フェノールスルホン酸銅(C ₆ H ₄ として)	0.075 g/l
ステアリルアミンアセテート	8 g/l

【0054】《比較例7a》上記実施例7のメッキ浴を基本組成とし、銅塩を省略したものを比較例7aとし、無電解スズメッキ浴を建浴した。 *たものを比較例7bとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0055】《比較例7b》上記実施例7のメッキ浴を基本組成とし、銅塩の配合割合を6.0 g/lに増量し *10 【0056】《実施例8》下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した；亜鉛塩の微量配合例。

メタンスルホン酸第一スズ(S ₆ として)	30 g/l
クレゾールスルホン酸	120 g/l
チオ尿素	150 g/l
次亜リン酸ナトリウム	80 g/l
メタンスルホン酸亜鉛(Z ₆ として)	3.00 g/l
ラウリルアルコールポリエトキシレート(E015)	7 g/l

【0057】《比較例8a》上記実施例8のメッキ浴を基本組成とし、亜鉛塩を省略したものを比較例8aとし、無電解スズメッキ浴を建浴した。 ※したものを比較例8bとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0058】《比較例8b》上記実施例8のメッキ浴を20基本組成とし、亜鉛塩の配合割合を6.0 g/lに増量※ 【0059】《実施例9》下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した；第一銅塩の微量配合例。

メタンスルホン酸第一スズ(S ₆ として)	0.25モル/l
メタンスルホン酸	0.8モル/l
p-フェノールスルホン酸	0.1モル/l
チオ尿素	1.4モル/l
次亜リン酸ナトリウム	0.5モル/l
酸化第一銅(C ₆ として)	0.0025モル/l
2-ウンデシル-1-カルボキシメチル	
-1-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン	5 g/l

【0060】《比較例9a》上記実施例9のメッキ浴を基本組成とし、銅塩を省略したものを比較例9aとし、無電解スズメッキ浴を建浴した。 ★たものを比較例9bとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0061】《比較例9b》上記実施例9のメッキ浴を基本組成とし、銅塩の配合割合を6.0 g/lに増量★ 【0062】《実施例10》下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した；鉛塩の微量配合例。

2-ヒドロキシエタンスルホン酸	
-第一スズ(S ₆ として)	50 g/l
エタンスルホン酸	140 g/l
ジエチルチオ尿素	130 g/l
エタンスルホン酸鉛(P ₆ として)	0.05 g/l
ヘキシニルアミンポリエトキシレート(E010)	6 g/l

【0063】《比較例10a》上記実施例10のメッキ浴を基本組成とし、鉛塩を省略したものを比較例10aとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。 ☆量したものを比較例10bとして、無電解スズメッキ浴を建浴した。

【0064】《比較例10b》上記実施例10のメッキ浴を基本組成とし、鉛塩の配合割合を6.0 g/lに増 ☆ 【0065】《実施例11》下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した；ビスマス塩の微量配合例。

2-ヒドロキシプロパン	
-1-スルホン酸第一スズ(S ₆ として)	35 g/l
2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸	110 g/l
アセチルチオ尿素	175 g/l
p-フェノールスルホン酸ビスマス(B ₆ として)	0.5 g/l

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

-ポリエトキシレート(E010) 10g/l

【0066】《実施例12》下記の組成で無電解スズメ* *ツキ浴を建浴した；第一銅塩の微量配合例。

メタンスルホン酸第一スズ(S₁として) 0.25モル/l
 メタンスルホン酸 0.4モル/l
 p-フェノールスルホン酸 0.4モル/l
 アリルチオ尿素 1.2モル/l
 酸化第一銅(Cu⁺として) 0.0005モル/l
 オクチルアミンポリエトキシレート(E08) 10g/l

【0067】《実施例13》下記の組成で無電解スズメ※ ※ツキ浴を建浴した；第一銅塩の微量配合例。

メタンスルホン酸第一スズ(S₁として) 0.20モル/l
 エタンスルホン酸 0.7モル/l
 p-フェノールスルホン酸 0.2モル/l
 ジエチルチオ尿素 1.6モル/l
 酸化第一銅(Cu⁺として) 0.0025モル/l
 ラウリルジメチルアミノオキシド 4g/l

【0068】《実施例14》下記の組成で無電解スズメ★ ★ツキ浴を建浴した；インジウム塩の微量配合例。

p-フェノールスルホン酸第一スズ(S₁として) 30g/l
 クレゾールスルホン酸 95g/l
 ジフェニルチオ尿素 155g/l
 次亜リン酸カリウム 70g/l
 エタンスルホン酸インジウム(I₁として) 0.15g/l

【0069】《実施例15》下記の組成で無電解スズメ☆ ☆ツキ浴を建浴した；第一銅塩の微量配合例。

メタンスルホン酸第一スズ(S₁として) 0.25モル/l
 エタンスルホン酸 0.8モル/l
 p-フェノールスルホン酸 0.1モル/l
 ジエチルチオ尿素 1.4モル/l
 酸化第一銅(Cu⁺として) 0.0025モル/l
 次亜リン酸カリウム 0.5モル/l
 リノレイルアミンポリエトキシレート(E012)

-ポリプロポキシレート(P03) 7g/l

【0070】《実施例16》下記の組成で無電解スズメ◆ ◆ツキ浴を建浴した；第一銅塩の微量配合例。

2-プロパンスルホン酸第一スズ(S₁として) 0.18モル/l
 p-フェノールスルホン酸 0.6モル/l
 硫酸 0.1モル/l
 チオ尿素 1.5モル/l
 次亜リン酸 1.0モル/l
 酸化第一銅(Cu⁺として) 0.002モル/l
 ジブチル-β-ナフトールポリエトキシレート(E015) 8g/l

【0071】《実施例17》下記の組成で無電解スズメ ツキ浴を建浴した；第一銅塩の微量配合例。

メタンスルホン酸第一スズ(S₁として) 0.25モル/l
 メタンスルホン酸 0.8モル/l
 p-フェノールスルホン酸 0.1モル/l
 チオ尿素 1.4モル/l
 次亜リン酸ナトリウム 0.5モル/l
 酸化第一銅(Cu⁺として) 0.0025モル/l
 ポリオキシエチレン(E012)ノニルエーテル

-硫酸ナトリウム 5g/l

【0072】《実施例18》下記の組成で無電解スズメ 合例。
 ツキ浴を建浴した；鉛塩とビスマス塩を併用する微量配 50

15

エタンスルホン酸第一スズ(S¹として)

メタンスルホン酸

エチレンチオ尿素

次亜リン酸

2-プロパンスルホン酸鉛(P²として)メタンスルホン酸ビスマス(B³として)

t-ブタノールポリエトキシレート(E010)

16

30g/l

150g/l

180g/l

10g/l

0.04g/l

0.035g/l

12g/l

【0073】そこで、VLP(電解銅箔の一種)により作成したTABのフィルムキャリアの試験片を上記実施例1~18、比較例1a・b~10a・bの各スズメッキ浴に浸漬して、60℃、10分の処理条件下で当該TABのインナリード上に無電解メッキを施した。そして、この無電解メッキ時のスズの析出速度を10分後のスズの膜厚で測定するとともに、得られたスズメッキ皮膜の光沢や緻密性などのメッキ外観を目視により調べた。

【0074】図1の左寄りの二欄はこれらの結果を示す。但し、析出速度及びメッキ外観の各評価基準は下記の通りである。

(1)析出速度の評価基準

○：膜厚が1.0μm以上

△：膜厚が0.6~1.0μm

×：膜厚が0.6μm未満

(2)メッキ外観の評価基準

○：無光沢、均一で良好な外観と緻密な結晶粒子外観を呈した

×：黒色或は灰色の不均一な外観で、粗い結晶粒子外観を呈した

【0075】一方、無光沢スズメッキを施した各TABのフィルムキャリアを所定の銅板上にボンディングし、フィレットの形成状態及び接合強度を調べた。

【0076】《フィレットの形成状態、及び接合強度試験例》ボンディングマシン(アビオニクス社製TCW-115A)を使用し、0.5μmの金メッキを施した銅板に各TABのインナリードを、荷重50g/単位インナリード、温度450℃、時間5秒の条件下でボンディングした。そして、ボンディング後のインナリード周辺のフィレットの形成状態を拡大鏡で俯瞰的に観察した。また、ボンディング後のインナリードの一端を、上記銅板に対して直角方向に破断するまで引っ張り、その破断モードを調べることでリードのピーリング強度(剥離強度)の簡易試験を行った。

【0077】図1の中央欄はフィレットの形成状態の結果を、図1の右から二欄目は破断モードの結果を各々示す。但し、フィレットの形成状態及びピーリング試験の各評価基準は下記の通りである。

(1)フィレットの形成状態の評価基準

○：リードの全周に亘り均一な形状で連続的に形成

△：フィレットは形成されているが、不連続であった

×：フィレットは形成されなかった

(2)ピーリング試験の評価基準

*○：リード自体が破断

×：リードと金メッキの界面で破断

【0078】《上記試験結果の個別評価及び総合評価》無電解メッキ浴からのスズの析出速度(増膜効果)については、実施例1~18は全て○の評価であり、ビスマス、インジウムなどの所定金属の可溶性塩を配合しない比較例1a~10aは全て×の評価であった。また、所定金属塩を6.0g/lで配合した比較例1b~10bはほとんどが△~○の評価であって、比較例1a~10aに比べて増膜効果が認められた。一方、フィレット形成については、実施例1~18は全て○の評価であったのに対して、比較例1a~10aは全て×の評価、比較例1b~10bは全て×~△の評価であった。ピーリング試験については、実施例1~18は全て○の評価であったのに対し、比較例1a・b~10a・bは全て×の評価であり、実施例と比較例の差異が最も明確に現れた。さらに、メッキ外観については、実施例1~18は全て○の評価であったのに対し、比較例1a~10aは×の1例を除いて他は○の評価、比較例1b~10bは○の2例を除いて他は×の評価であった。

【0079】以上の個別結果を総合的に評価すると、図1の最右欄に示すように、実施例1~18はスズの析出速度が速いうえ、フィレットを均一に形成でき、皮膜の結晶粒子がボンディングに適した粒子形状になって、得られるメッキ皮膜の接合強度も大きかった。即ち、各実施例は、ビスマス、インジウムなどの所定の金属の可溶性塩を特定の微量範囲で無電解メッキ浴に配合するため、スズの増膜効果とメッキ皮膜のボンディング性を共に良好に両立でき、総合評価は全て○であった。従って、低温下で無電解メッキが実施でき、メッキ処理の生産性が向上し、TAB方式などの高密度実装品にも充分に対応できる。また、各実施例で得られるメッキ皮膜は外観も良好であった。

【0080】一方、上記所定金属を添加しない比較例1a~10aは、比較的メッキ外観は良いが、スズの析出速度が遅いうえ、フィレットの形成状態とメッキ皮膜の接合強度などのボンディング性に劣り、総合評価は全て×であった。また、上記所定金属を(実質1スズとの合金に至らない範囲内ではあるが)本発明の微量範囲を超えて配合すると、比較例1b~10bに見るように、スズの析出速度は無添加の場合に比べて速くなるが、フィレット形成とメッキ皮膜の接合強度で劣る。即ち、スズの増膜効果とメッキ皮膜のボンディング性を共に両立さ

することができず、総合評価は全て×であった。従って、無電解スズメッキ浴にスズ合金に至らない範囲内で金属の可溶性塩を少量配合する場合には、その金属の種類を特定のものに限定するとともに、その特定金属の塩を所定の微量範囲内に抑えて配合すると、スズの増膜効果とメッキ皮膜のボンディング性を良好に両立できるのであり、上記試験結果はこのことを強く示している。

【0081】尚、図1の総合評価の基準は次の通りである。

*

10

【図1】

*○：全ての評価項目が○のメッキ浴

△：評価項目のうちの一つが△又は×であるメッキ浴

×：評価項目のうち二つ以上が×であるメッキ浴

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～18、並びに比較例1・b～10

a・bにおけるスズの析出膜厚、フィレットの形成状態、

ピーリング試験、メッキ外観、及び総合評価の結果を示す図表である。

	メッキ外観	析出膜厚の範囲	フィレット形成状態	ピーリング試験	総合評価
実施例1	○	○	○	○	○
比較例1 a	○	×	×	×	×
比較例1 b	×	△	△	×	×
実施例2	○	○	○	○	○
比較例2 a	○	×	×	×	×
比較例2 b	×	○	△	×	×
実施例3	○	○	○	○	○
比較例3 a	○	×	×	×	×
比較例3 b	×	△	△	×	×
実施例4	○	○	○	○	○
比較例4 a	○	×	△	×	×
比較例4 b	×	○	△	×	×
実施例5	○	○	○	○	○
比較例5 a	○	×	△	×	×
比較例5 b	×	△	×	×	×
実施例6	○	○	○	○	○
比較例6 a	○	×	△	×	×
比較例6 b	×	○	×	×	×
実施例7	○	○	○	○	○
比較例7 a	○	×	×	×	×
比較例7 b	×	○	×	×	×
実施例8	○	○	○	○	○
比較例8 a	○	×	×	×	×
比較例8 b	×	△	×	×	×
実施例9	○	○	○	○	○
比較例9 a	×	○	×	×	×
比較例9 b	○	×	△	×	×
実施例10	○	○	○	○	○
比較例10 a	○	×	△	×	×
比較例10 b	×	○	×	×	×
実施例11	○	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○	○
実施例13	○	○	○	○	○
実施例14	○	○	○	○	○
実施例15	○	○	○	○	○
実施例16	○	○	○	○	○
実施例17	○	○	○	○	○
実施例18	○	○	○	○	○